

AValiação das Variáveis Envolvidas na Produção de Dióxido de Manganês Eletrolítico (DME)

Almeida, I.C.F., Dutra, A.J.B.

Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro
Cidade Universitária – Centro de Tecnologia
Bloco F, sala 211 C – Ilha do Fundão -Caixa Postal 68505. CEP 21.941-972. Rio de Janeiro – RJ.
E-mail: izaura@metalmat.ufrj.br, adutra@metalmat.ufrj.br.

O dióxido de manganês é amplamente utilizado na confecção de catodos de baterias alcalinas de zinco e, na obtenção do espinélio (LiMn_2O_4), componente das pilhas recarregáveis de lítio. As características estruturais e morfológicas do dióxido de manganês estão intrinsecamente relacionadas à qualidade dessas, isto é, aos ciclos de carga e descarga. Dados da literatura mostram que o dióxido de manganês produzido eletroliticamente, em meio de sulfato e na faixa de temperatura de 90 a 98°C, apresenta as estruturas $\gamma\text{-MnO}_2$ e $\epsilon\text{-MnO}_2$, que atendem às necessidades da indústria de baterias. Contudo, outros eletrólitos podem ser empregados, na obtenção de dióxido de manganês eletrolítico (DME), tais como: cloreto de manganês, nitrato de manganês, que influenciam na estrutura do produto final (DME). Assim, nesse trabalho, é feita uma avaliação das variáveis de eletrólise em meio de sulfato nas características do DME produzido anodicamente sobre eletrodos de titânio. As análises morfológica e estrutural do dióxido de manganês produzido sob diferentes condições de temperatura e densidade de corrente foram realizadas através da microscopia de varredura eletrônica e difração de raios-X. Paralelamente, são apresentadas curvas voltamétricas, utilizadas na interpretação dos resultados obtidos.

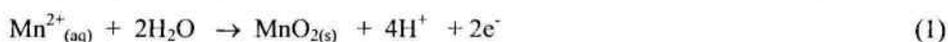
Palavras-chave: dióxido de manganês eletrolítico, eletrodeposição anódica, voltametria.

Área temática: Eletrometalurgia

INTRODUÇÃO

O dióxido de manganês está presente, naturalmente, em minérios, como a pirolusita, podendo também ser sintetizado quimica e eletroliticamente. A obtenção de suas diferentes formas alotrópicas, tais como, $\text{MnO}_2\text{-}\alpha$, $\text{MnO}_2\text{-}\beta$, $\text{MnO}_2\text{-}\epsilon$ e $\text{MnO}_2\text{-}\gamma$, ramsdelita, etc., depende do método de síntese, sendo que as formas $\text{MnO}_2\text{-}\epsilon$ e $\text{MnO}_2\text{-}\gamma$, geralmente, são constituintes de depósitos produzidos a partir da eletrólise de soluções contendo íons Mn^{2+} (Matsuki, 1999).

A qualidade das pilhas de Leclanché e das pilhas alcalinas de Zn-MnO_2 está diretamente ligada à descarga parcial do catodo, cujo material é composto, em sua maioria, por MnO_2 . Entre os métodos de produção de dióxido de manganês para uso em pilhas, destaca-se a eletrodeposição anódica de MnO_2 em meio sulfato, conforme reação 1 (Laurindo, 1999). Devido ao fato do emprego de sulfato de manganês na produção eletrolítica de DME apresentar vantagens, como: a minimização dos problemas de corrosão, alta eficiência de corrente e, também, a presença de poros no produto final que influencia nos ciclos de carga e descarga da pilha.



“Na produção de DME em meio sulfato, utilizam-se diferentes tipos de anodos, tais como, a grafita, as ligas de chumbo e antimônio (eletrodo mais convencional) e, o titânio, que, atualmente, é o material mais apropriado” (Rethinaraj, 1991).

Muito esforço tem se destinado à determinação das condições de produção de DME, com o intuito de se verificar a influência dos parâmetros de eletrólise na qualidade do produto final. A densidade de corrente, que depende do material do anodo, atingiu valores na faixa de $5,0 \text{ mA/cm}^2$ a $25,0 \text{ mA/cm}^2$, quando foram utilizados anodos de titânio e soluções de concentrações de $0,15$ a $2,0\text{M MnSO}_4$ e $0,2$ a $0,5\text{M H}_2\text{SO}_4$, na faixa de temperatura de 90 a 97°C , obtendo assim, valores de eficiência de corrente de aproximadamente 90% (Rethinaraj, 1993). Também pode ser destacada a eletrodeposição de DME sobre titânio em densidade de corrente de 15 mA/cm^2 a 90°C , em meio de $2,0\text{M MnSO}_4$ e $0,30\text{M H}_2\text{SO}_4$, tendo sido obtida uma quantidade de DME apreciável, cujo depósito possuía a forma alotrópica $\text{MnO}_2\text{-}\epsilon$ empregada como precursora do espinélio LiMn_2O_4 , que é usado em baterias de lítio (Laurindo, 1999).

A temperatura é um parâmetro relevante nas características do depósito de DME, pois influencia a capacidade de carga (mA.h/g) de catodos confeccionados com DME, sendo observado que as células contendo DME produzido a 120°C e a 115°C obtiveram maior capacidade que a célula contendo DME produzido a 100°C devido ao decréscimo do potencial anódico e conseqüente maior crescimento dos cristais (Ghaemi, 2001).

Nesse estudo, o dióxido de manganês eletrolítico (DME) será produzido sobre anodos constituídos de placas de titânio, em diferentes densidades de corrente, em soluções eletrolíticas compostas por MnSO_4 e H_2SO_4 a 65°C e a 90°C . E então, para identificar as mudanças estruturais e morfológicas provocadas no depósito de DME devido à variação desses fatores serão realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura e a difração de raios-X.

DESENVOLVIMENTO

Primeiramente, o estudo potencioestático foi desenvolvido utilizando um potencioestato EG&G PAR modelo 273A conectado a um microcomputador com o programa M270 para a elaboração das curvas voltamétricas.

A célula eletrolítica utilizada nos testes voltamétricos foi confeccionada em vidro Pirex e circundada por uma camisa térmica para que a temperatura da solução permanecesse constante. Ela era composta por um anodo de titânio em forma de placa com área superficial de 1 cm^2 , por telas de aço inoxidável como catodo e por um eletrodo de referência de prata Ag/AgCl (+0,2224 V).

Além disso, para a realização dos testes voltamétricos, foram confeccionadas soluções eletrolíticas estoques, cujas concentrações eram as seguintes: $0,34 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $0,09 \text{ M MnSO}_4 - 0,34 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $0,60 \text{ M MnSO}_4 - 0,34 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $0,89 \text{ M MnSO}_4 - 0,34 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ e $1,0 \text{ M MnSO}_4 - 0,34 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

Após a determinação dos valores de densidades de corrente a partir das curvas voltamétricas, realizaram-se eletrólises a 65°C e a 90°C , com carga elétrica constante de $0,448 \text{ A.h.}$, utilizando uma fonte de corrente contínua, um multímetro KEITHLEY 179 TRMS DIGITAL e um eletrômetro KEITHLEY 617.

A célula eletrolítica citada anteriormente foi utilizada, nesse caso, havendo somente um aumento na área superficial do anodo, cujo valor era de 28 cm^2 . Após a produção do depósito de MnO_2 , esse foi retirado da placa de titânio e seco para ser, posteriormente, analisado. Para a determinação da estrutura e da morfologia do depósito utilizaram-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de difração de raios-X.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 01 e 02 apresentam as voltametrias de varredura linear para diferentes soluções de MnSO_4 , em meio de H_2SO_4 $0,34 \text{ M}$, a 65°C e a 90°C . Nesse caso, as soluções eletrolíticas não foram agitadas. Observou-se que a 90°C houve um crescimento da densidade de corrente superior a 65°C , em todos os níveis de concentração, chegando ao valor de 50 mA/cm^2 . Então, conclui-se que o DME pode ser obtido em valores de densidade de corrente maiores a 90°C . Além disso, a reação de produção de oxigênio, que poderia interferir na síntese de DME, iniciou-se apenas num potencial de $2,0\text{V}$, bem após ao início da deposição do DME, que se iniciou em cerca de $1,30\text{V}$.

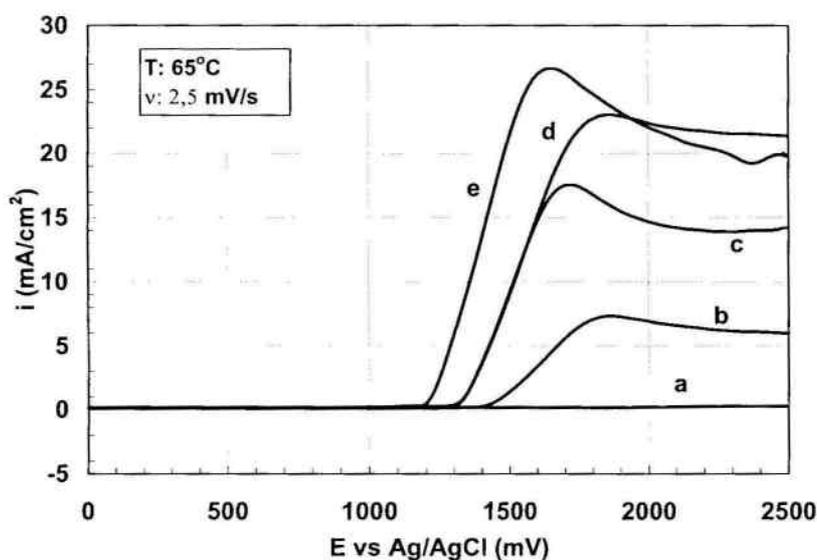


Figura 01 – Voltametrias de varredura linear obtidas utilizando anodo de Ti e as seguintes soluções: **a** - $0,34 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, **b** - $0,09 \text{ M MnSO}_4$ e $0,34 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; **c** - $0,60 \text{ M MnSO}_4$ e $0,34 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; **d** - $0,89 \text{ M MnSO}_4$ e $0,34 \text{ M H}_2\text{SO}_4$; **e** - $1,0 \text{ M MnSO}_4$ e $0,34 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ a 65°C e à varredura de potencial de $2,5 \text{ mV/s}$.

Pode ser observado também, em todas as voltametrias, uma queda na densidade de corrente para valores de potencial superiores a 1800 mV, que pode ser atribuída à passivação dos anodos de titânio. Esse comportamento foi mais acentuado nas voltametrias realizadas na temperatura mais baixa.

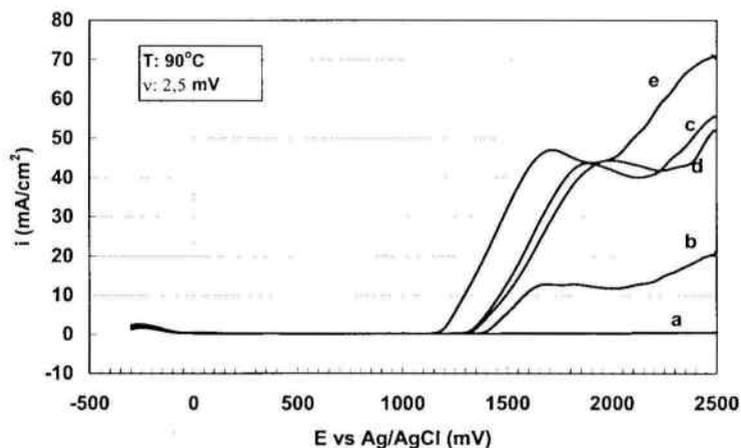


Figura 02 – Voltametrias de varredura linear obtidas utilizando anodo de Ti e as seguintes soluções: a - 0,34 M H_2SO_4 , b - 0,09 M $MnSO_4$ e 0,34 M H_2SO_4 ; c - 0,60 M $MnSO_4$ e 0,34 M H_2SO_4 ; d - 0,89 M $MnSO_4$ e 0,34 M H_2SO_4 ; e - 1,0 M $MnSO_4$ e 0,34 M H_2SO_4 a $65^\circ C$ e à varredura de potencial de 2,5 mV/s.

Para a verificação da influência da agitação nas características de eletrólise, foram realizadas voltametrias lineares em diferentes concentrações de $MnSO_4$, em H_2SO_4 0,34 M a $65^\circ C$ e a $90^\circ C$, essas são apresentadas nas Figuras 03 e 04. Observou-se que a agitação não alterou significativamente as taxas de eletrodeposição do DME e da reação de desprendimento de oxigênio.

Portanto, analisando as Figuras 01 e 02, determinou-se a faixa de densidades de corrente utilizada nas eletrólises a $65^\circ C$ e a $90^\circ C$, que devem ser inferiores aos patamares obtidos para a menor concentração de $MnSO_4$. Os valores escolhidos foram de 4 mA/cm^2 e 8 mA/cm^2 , para evitar a passivação do anodo.

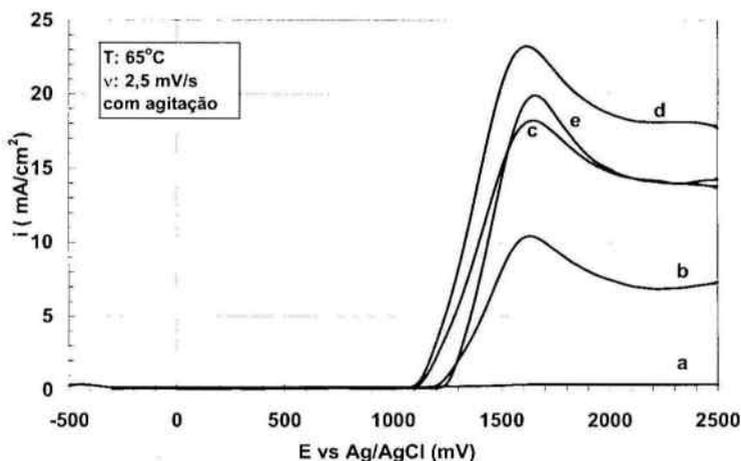


Figura 03 – Voltametrias de varredura linear obtidas utilizando anodo de Ti e as seguintes soluções: a - 0,34 M H_2SO_4 , b - 0,09 M $MnSO_4$ e 0,34 M H_2SO_4 ; c - 0,60 M $MnSO_4$ e 0,34 M H_2SO_4 ; d - 0,89 M $MnSO_4$ e 0,34 M H_2SO_4 ; e - 1,0 M $MnSO_4$ e 0,34 M H_2SO_4 , com agitação, a $65^\circ C$ e à varredura de potencial de 2,5 mV/s.

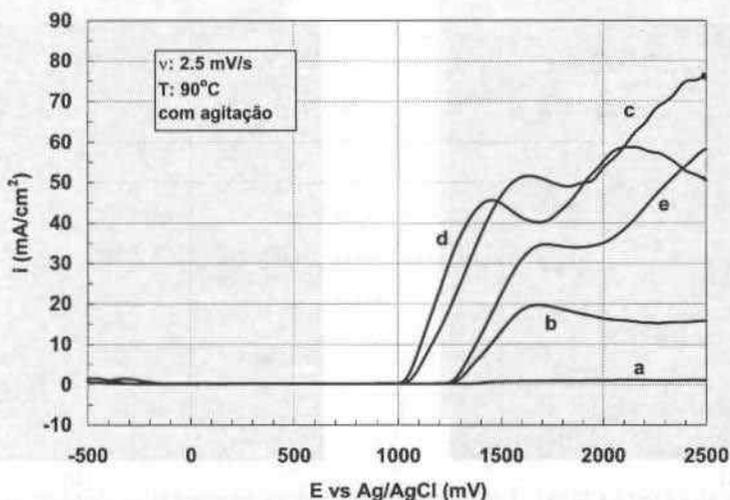
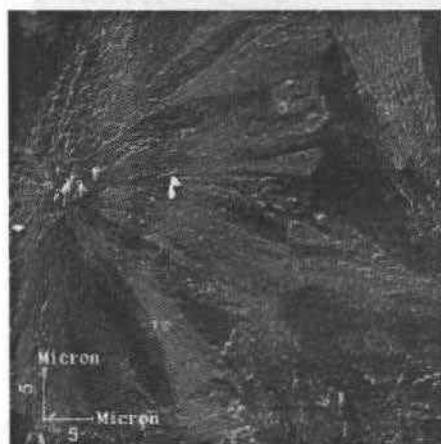


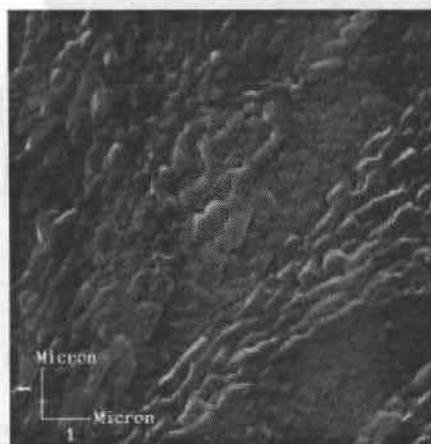
Figura 04 – Voltametrias lineares obtidas utilizando eletrodo de Ti e as seguintes soluções: a - 0,34 M H_2SO_4 , b - 0,09 M $MnSO_4$ e 0,34 M H_2SO_4 ; c - 0,60 M $MnSO_4$ e 0,34 M H_2SO_4 ; d - 0,89 M $MnSO_4$ e 0,34 M H_2SO_4 ; e - 1,0 M $MnSO_4$ e 0,34 M H_2SO_4 , com agitação, a $90^\circ C$ e à varredura de potencial de 2,5 mV/s.

É importante destacar que os valores de eficiência de corrente para a eletrólise nas diferentes condições utilizadas na produção de DME ficaram em torno de 100%. Esse fato é corroborado a partir do formato das voltametrias apresentadas nas Figuras 01 - 04, cujos picos são característicos da reação de formação de MnO_2 . Já na ausência de sulfato de manganês (curva a) a densidade de corrente observada foi praticamente nula.

As análises morfológica e estrutural foram realizadas com o intuito de se observar a influência da temperatura e da densidade de corrente na morfologia e tamanho de grãos de MnO_2 obtidos. Nas Figuras 05 (a) e 05 (b), são apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura para uma densidade de corrente de $4,0 \text{ mA/cm}^2$ a $65^\circ C$. Observou-se um depósito compacto com grãos de tamanho inferior a $1 \mu m$ e de forma alongada. No entanto, o depósito obtido, em uma densidade de corrente de 8 mA/cm^2 e na mesma temperatura, apresentou-se mais rugoso, poroso e com grãos mais grosseiros e menos alongados, como é mostrado nas Figuras 06 (a) e 06 (b).



(a)



(b)

Figura 05 - Morfologia do MnO_2 eletrodepositado sobre eletrodo de Ti obtido a partir da eletrólise de 4 horas de 1,0 M de $MnSO_4$ e 0,34 M H_2SO_4 a uma densidade de corrente de 4 mA/cm^2 e a $65^\circ C$ - (a) Aumento de 2000X; (b) Aumento de 10.000X.

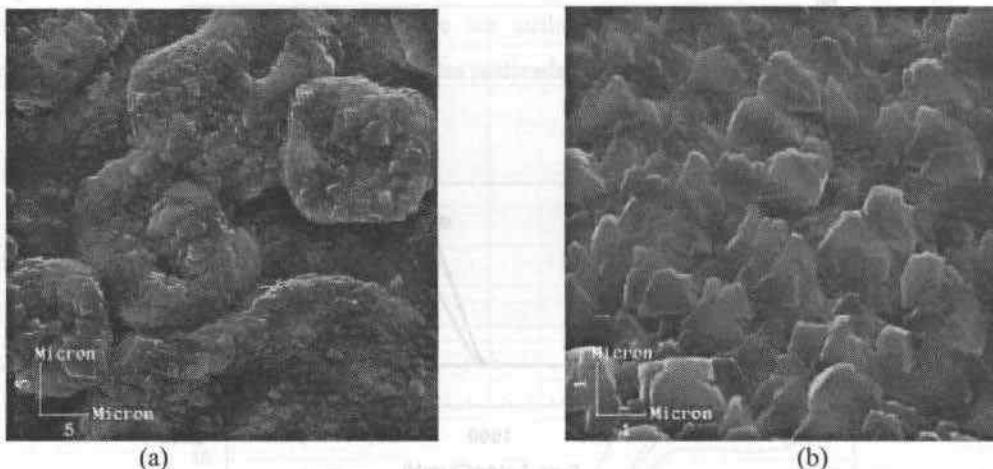


Figura 06 - Morfologia do MnO_2 eletrodepositado sobre eletrodo de Ti obtido a partir da eletrólise de 2 horas de 1,0 M de MnSO_4 e 0,34 M H_2SO_4 a uma densidade de corrente de 8 mA/cm^2 e à 65°C – (a) Aumento de 2000X; (b) Aumento de 10.000X.

Nas Figuras 07 (a) e 07 (b), micrografias eletrônicas de varredura em uma densidade de corrente de $4,0 \text{ mA/cm}^2$ e a 90°C , foi observado um depósito mais poroso e com grãos maiores que os obtidos a 65°C na mesma densidade de corrente. Todavia, mantendo-se a temperatura a 90°C e variando a densidade de corrente para 8 mA/cm^2 , Figuras 08 (a) e 08 (b), observou-se o aparecimento de aglomerados porosos com grãos extremamente pequenos e uma tendência à formação de dendritas.

Também, foi observado que o aumento da densidade de corrente para 65°C permitiu um aumento significativo no tamanho das partículas, deixando-as mais grosseiras, conforme dados da literatura (Matsuki, 1984), no entanto, comportamento oposto foi observado a 90°C . As superfícies dos depósitos obtidos, em densidade de corrente $8,0 \text{ mA/cm}^2$, a 65°C e a 90°C , mostraram-se ser rugosa e com aglomerados de grãos formando nódulos.

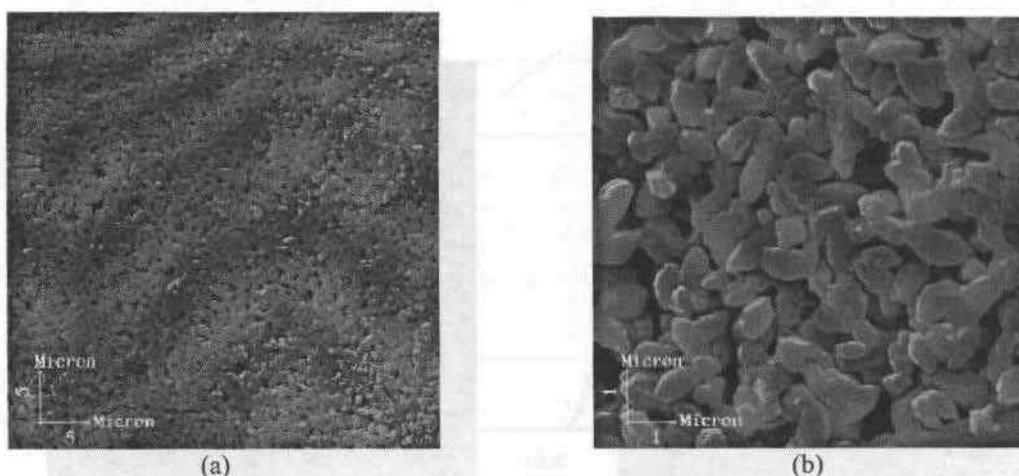


Figura 07 - Morfologia do MnO_2 eletrodepositado sobre eletrodo de Ti obtido a partir da eletrólise de 4 horas de 1,0 M de MnSO_4 e 0,34 M H_2SO_4 a uma densidade de corrente de 4 mA/cm^2 e à 90°C – (a) Aumento de 2000X; (b) Aumento de 10.000X.

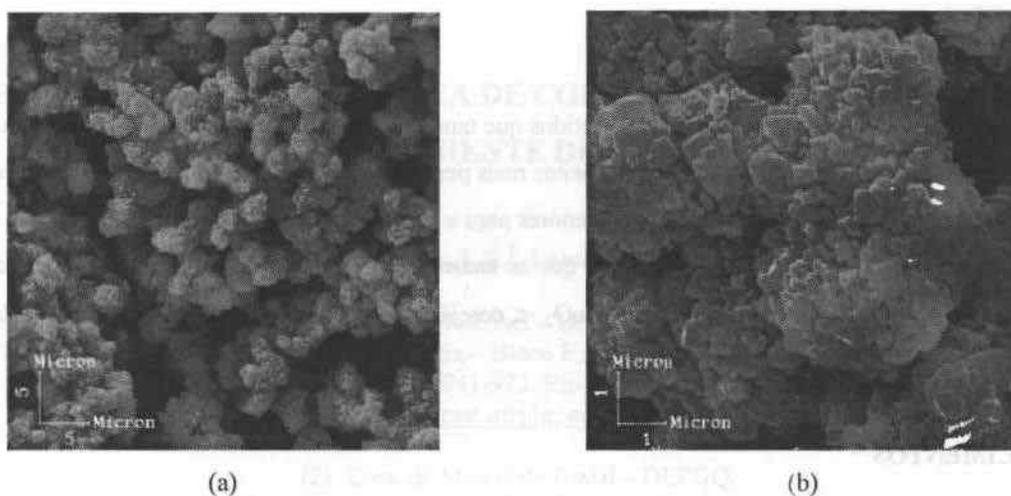


Figura 08 - Morfologia do MnO_2 eletrodepositado sobre eletrodo de Ti obtido a partir da eletrólise de 2 horas de 1,0 M de $MnSO_4$ e 0,34 M H_2SO_4 a uma densidade de corrente de 8 mA/cm^2 e à 90°C – (a) Aumento de 2000X; (b) Aumento de 10.000X.

A Figura 09 apresenta o difratograma típico para as amostras de MnO_2 produzidas nas diferentes condições, sendo identificada apenas a presença da forma alotrópica $MnO_2 - \epsilon$, que é desejável para a fabricação de pilhas.

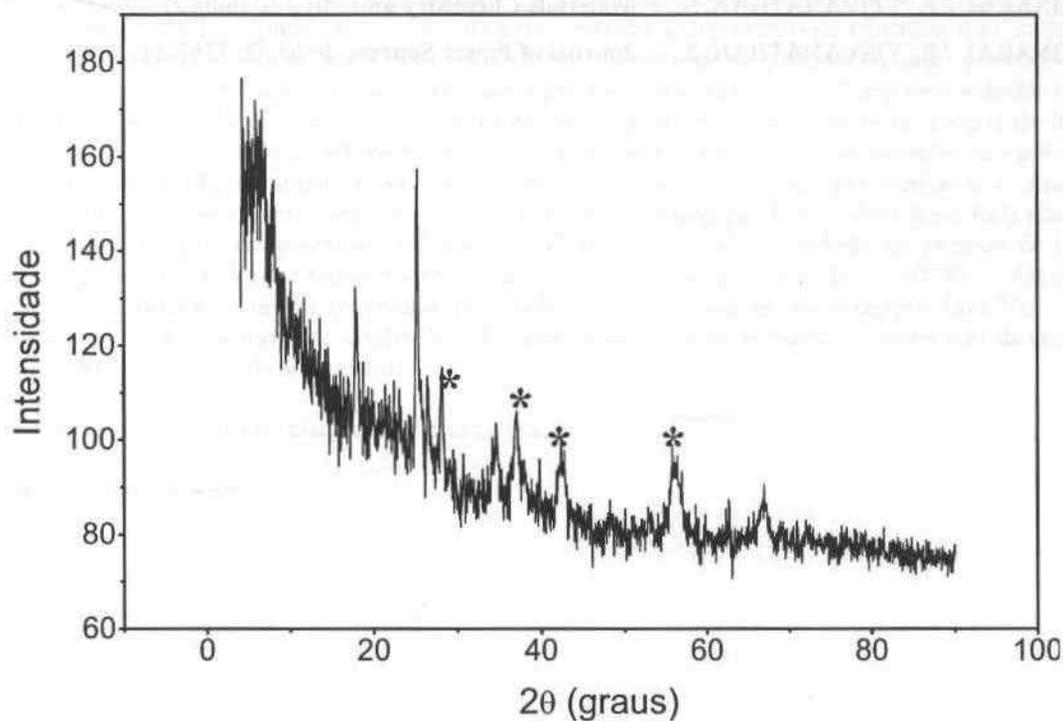


Figura 09 – Difratograma típico das amostras de MnO_2 (radiação $CuK\alpha$). * Picos característicos do $MnO_2 - \epsilon$.

CONCLUSÕES

Pôde-se concluir a partir dos resultados obtidos que tanto o aumento da densidade de corrente quanto o da temperatura proporcionaram a formação de depósitos mais porosos e, que o aumento na densidade de corrente leva à formação de aglomerados, cujos grãos são menores para a temperatura mais elevada.

A análise por difração de raios-X indicou que as amostras apresentaram baixa cristalinidade e a única forma de dióxido de manganês identificada foi o MnO_2 - ϵ , desejável em pilhas de Leclanché e pilhas alcalinas de Zn-MnO_2 .

AGRADECIMENTOS

Ao Luiz Carlos Barbosa Xavier, à Márcia Soares Sader e ao Reiner Neuman devido ao apoio técnico na realização das análises e à CAPES pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- GHAEMI, M.; BINDER, L. – **Journal of Power Sources**, 102, 29-34, março, 2001.
- LAURINDO, E.A. et al. – **Química Nova**, São Paulo, 22, 4, 1-14, julho/agosto, 1999.
- MATSUKI, K.; ENDO, T.; KAMADA, H. – **Electrochimica Acta**, 29, 7, 983-993, janeiro, 1984.
- RETHINARAJ, J.P., VISVANATHAN, S.. – **Materials Chemistry and Physics**, India,27, 337-349, 1991.
- RETHINARAJ, J.P., VISVANATHAN, S.. – **Journal of Power Sources**, India,42, 3357-343, 1993.